

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

THIS PAGE BLANK (USPTO)

134
(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication :
(A n'utiliser que pour
le classement et les
commandes de reproduction).

2.167.954

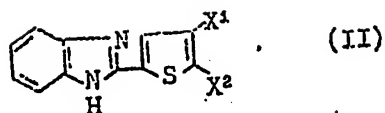
(21) N° d'enregistrement national :
(A utiliser pour les paiements d'annuités,
les demandes de copies officielles et toutes
autres correspondances avec l'I.N.P.I.)

73.00888

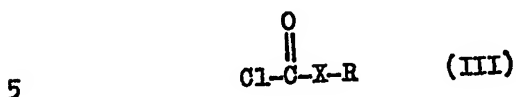
DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

1^{re} PUBLICATION

- (22) Date de dépôt 11 janvier 1973, à 15 h 21 mn.
(41) Date de la mise à la disposition du
public de la demande B.O.P.I. — «Listes» n. 34 du 24-8-1973.
- (51) Classification Internationale (Int. Cl.) C 07 d 99/06; A 01 n 9/00, 17/10, 21/00.
- (71) Déposant : Société dite : BAYER AG., résidant en République Fédérale d'Allemagne.
- (73) Titulaire : *Idem* (71)
- (74) Mandataire : Simonnot, Rinuy, Santarelli.
- (54) Nouveaux N-alkoxycarbonyl- et N-alkylthiocarbonyl-2-(2'-thiényl)-benzimidazoles, leur procédé de préparation et leur application comme fongicides.
- (72) Invention de :
- (33) (32) (31) Priorité conventionnelle : Demande de brevet déposée en République Fédérale d'Allemagne le 11 janvier 1972, n. P 22 01 0624 au nom de Farbenfabriken Bayer AG.



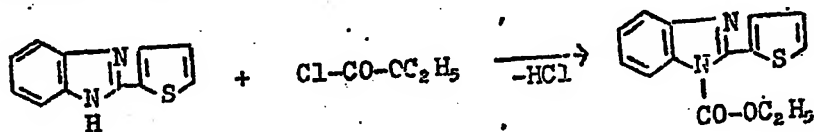
(dans laquelle X^1 et X^2 ont les définitions données ci-dessus)
avec des esters et thioesters d'acide chlorocarbonique de
formule :



(dans laquelle X et R ont les définitions données ci-dessus),
éventuellement en présence d'accepteurs d'acides et, le cas
échéant, en présence d'un diluant.

Il est surprenant de constater que les N-alkoxy-
carbonyl- et N-alkylthiocarbonyl-benzimidazoles conformes à
10 l'invention ont une activité fongitoxique dont le champ d'action
est beaucoup plus grand que celui des substances déjà connues
telles que le 2-(2'-furyl)-benzimidazole et le N-trichloromé-
thylthiotétrahydrophtalimide, qui sont les substances actives
15 de même type d'activité les plus proches du point de vue chi-
mique. Les substances actives conformes à l'invention repré-
sentent donc un précieux enrichissement de la technique.

Si l'on utilise le 2-(2'-thiényl)-benzimidazole
et l'ester éthylique d'acide chlorocarbonique comme matières
20 premières, on peut reproduire le processus réactionnel par
le schéma suivant :



Les 2-(2'-thiényl)-benzimidazoles que l'on peut

1
5
ester S-éthylrique d'acide chlorothiocarbone,
ester propylique d'acide chlorocarbonate,
ester S-propylique d'acide chlorothiocarbone,
ester isopropylique d'acide chlorocarbonate,
ester S-isopropylique d'acide chlorothiocarbone,
ester butylique d'acide chlorocarbonate,
ester S-butylique d'acide chlorothiocarbone,
ester isobutylique d'acide chlorocarbonate,
ester S-isobutylique d'acide chlorothiocarbone.

10 Ces esters d'acide carbonique sont connus ou peuvent être préparés au moyen de procédés classiques.

A titre de diluants, on considère tous les solvants organiques inertes. A ces solvants appartiennent, de préférence, des hydrocarbures tels que le benzène, le toluène,
15 le nitrobenzène, le xylène, des éthers tels que le dioxanne et le tétrahydrofuranne, des hydrocarbures chlorés tels que le chlorure de méthyle, des nitriles tels que l'acétonitrile, des cétones telles que la méthyléthylcétone ou des sulfoxydes tels que le diméthylsulfoxyde.

20 A titre d'accepteurs d'acides on peut utiliser tous les accepteurs classiques. A ces substances appartiennent, de préférence, des carbonates de métaux alcalins et alcalino-terreux, ou des bases organiques secondaires et tertiaires. Il convient de mentionner en particulier les carbonates de sodium et de baryum, la pyridine et la triéthylamine.
25

Les températures de réaction peuvent varier dans une assez large gamme. Généralement, on opère entre -50 et +150°C, de préférence entre -10 et +80°C.

La réaction est généralement conduite à la pression
30 normale, mais on peut aussi la conduire à une pression élevée.

Pour la mise en oeuvre du procédé conforme à l'invention, on utilise, par mole des composés II, environ une à cinq moles des composés de formule III et la quantité équivalente d'accepteur d'acide.

35 Dans une forme particulière de mise en oeuvre du procédé de l'invention, on utilise à la place du solvant ou du diluant un grand excès de substance organique liquide utili-

pour la lutte contre des champignons phytopathogènes se développant sur des parties aériennes de plantes, ainsi que contre des champignons qui attaquent les plantes par le sol.

- Les substances actives ont un pouvoir fongicide particulièrement grand contre les champignons responsables de l'oidium, de la famille des Erysiphaceae, par exemple contre les champignons des genres Erysiphe, Oidium et Podosphaera. Les substances actives peuvent cependant être utilisées également avec un succès convenable dans la lutte contre d'autres champignons phytopathogènes, par exemple contre des champignons qui sont responsables de maladies du riz et des plantes d'ornement. Les substances actives sont douées, entre autres, d'une bonne activité contre *Piricularia oryzae*, *Pellicularia sasakii* et *Cochliobolus miyabeanus*, qui sont trois champignons responsables de maladies du riz. En outre, le développement de *Tilletia caries* et *Fusarium nivale* est inhibé. De plus, on note une remarquable activité curative contre *Venturia inaequalis*.

- Les substances actives se caractérisent par une grande activité à de très faibles concentrations et par le fait qu'elles sont particulièrement bien tolérées par les plantes. C'est pourquoi l'utilisation, par mégarde, de doses excessives, ne présente aucun risque.

- Les substances actives conformes à l'invention peuvent être incorporées dans les formulations classiques telles que solutions, émulsions, suspensions, poudres, pâtes et granules. On prépare ces formulations d'une manière connue, par exemple en mélangeant les substances actives avec des diluants, c'est-à-dire des solvants liquides, des gaz liquéfiés sous pression et/ou des supports solides, en utilisant éventuellement des agents tensio-actifs, c'est-à-dire des émulsifiants et/ou des dispersifs. Dans le cas de l'utilisation de l'eau comme diluant, on peut, par exemple, recourir également à des solvants organiques en tant que solvants auxiliaires. Comme solvants liquides, on considère principalement des hydrocarbures aromatiques tels que xylène, toluène, benzène ou alkylnaphtalènes, des hydrocarbures aromatiques chlorés ou des hydrocarbures

Les concentrations d'application peuvent varier entre de très larges limites. Normalement, elles se situent entre 0,0001 et 2 %, de préférence entre 0,001 et 1 %. Lorsque les substances actives sont utilisées par des procédés spéciaux, par exemple dans le procédé à très bas volume, les concentrés renferment les substances actives à des concentrations comprises entre 10 et 80 % et, de préférence entre 20 et 60 %.

Exemple A

Essai sur *Podosphaera* (blanc du pommier)/action protectrice

10 Solvant : 4,7 parties en poids d'acétone

Emulsifiant : 0,3 partie en poids d'éther d'alkylarylpolyglycol

Eau : 95 parties en poids

On mélange la quantité de substance active nécessaire pour obtenir la concentration désirée en cette substance dans le liquide pulvérisable avec la quantité indiquée de solvant et on dilue le concentré avec la quantité indiquée d'eau qui contient les additifs mentionnés.

Avec le liquide pulvérisable on traite par pulvérisation, jusqu'à ce que des gouttes se détachent, de jeunes semis de pommier au stade comportant quatre à six feuilles. On fait séjourner les plants pendant 24 heures à 20°C et à une humidité relative de l'air de 70 % dans une serre. Ensuite, on les inocule en les saupoudrant de conidies de l'agent responsable du blanc du pommier (*Podosphaera leucotricha* Salm.) et on les fait séjourner dans une serre à une température de 21-23°C et à une humidité relative de l'air d'environ 70 %.

Dix jours après l'inoculation, on détermine l'attaque des semis que l'on exprime par un pourcentage par rapport aux plants témoins non traités, mais également inoculés.

30 0 % signifie qu'il n'y a aucune attaque et 100 % indique que l'attaque est tout aussi forte que dans le cas des plants témoins.

Les substances actives, leurs concentrations et les résultats obtenus ressortent du tableau suivant.

Exemple B

Essai sur Fusicladium (tavelure du pommier)/action curative

Solvant : 4,7 parties en poids d'acétone

Emulsifiant : 0,3 partie en poids d'éther d'alkylarylpolyglycol

5 Eau : 95 parties en poids

On mélange la quantité de substance active nécessaire pour obtenir la concentration désirée en cette substance dans le liquide pulvérisable avec la quantité indiquée de solvant et on dilue le concentré avec la quantité indiquée

10 d'eau qui contient les additifs mentionnés.

On inocule de jeunes semis de pommier au stade comportant quatre à six feuilles avec une suspension aqueuse de conidies de l'agent responsable de la tavelure du pommier (Fusicladium dendriticum Fuckel) et on les fait incuber pen-

15 dant 18 heures dans une chambre humide à 18-20°C et à une humidité relative de l'air de 100 %. On introduit ensuite les plants dans la serre, où ils sèchent.

Après une période déterminée de temps, on traite les plants par pulvérisation, jusqu'à ce que des gouttes se détachent, avec le liquide pulvérisable qui a été préparé de la manière indiquée ci-dessus. Ensuite, les plants réintègrent la serre.

Quinze jours après l'inoculation, on détermine l'attaque des semis de pommier en l'exprimant par un pourcentage par rapport aux plants témoins non traités, mais également inoculés. 25 0 % signifie qu'il n'y a aucune attaque et 100 % indique que l'attaque est tout aussi forte que dans le cas des plants témoins.

Les substances actives, leurs concentrations, le temps écoulé entre l'inoculation et le traitement par pulvérisation et les résultats obtenus ressortent du tableau suivant :

30

Exemple C

Essai sur *Piricularia* et *Pellicularia*

Solvant : 1,9 partie en poids de diméthylformamide

Agent dispersif : 0,1 partie en poids d'éther d'alkylaryl-
polyglycol

Eau : 98 parties en poids

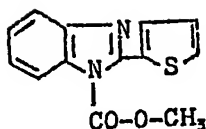
Autres additifs : Néant

On mélange la quantité de substance active nécessaire pour obtenir la concentration désirée en cette substance dans le liquide pulvérisable, avec la quantité indiquée de solvant et de dispersif, et on dilue le concentré avec la quantité indiquée d'eau.

Avec le liquide pulvérisable, on traite par pulvérisation, jusqu'à ce que des gouttes se détachent, deux groupes de 30 plants de riz, âgés d'environ 2-4 semaines. On fait séjourner les plants jusqu'à ce qu'ils soient secs dans une serre, à des températures de 22-24°C et à une humidité relative de l'air d'environ 70 %. Ensuite, on inocule une partie des plants avec une suspension aqueuse contenant 100 000 à 200 000 spores/ml de *Piricularia oryzae* et on les place dans un local à 24-26°C et à une humidité relative de l'air de 100 %. L'autre partie des plants est infectée avec une culture sur gélose au malt de *Pellicularia sasakii* et maintenue à 28-30°C et à une humidité relative de l'air de 100 %.

Cinq à huit jours après l'inoculation, on détermine l'attaque de toutes les feuilles présentes au moment de l'inoculation avec *Piricularia oryzae* et on l'exprime par un pourcentage par rapport aux plants témoins non traités, mais également inoculés. Dans le cas des plants infectés avec *Pellicularia sasakii*, on détermine l'attaque des gaines des feuilles après la même période de temps, également par rapport aux témoins non traités, mais également infectés. 0 % signifie qu'il n'y a aucune attaque, et 100 % indique que l'attaque est tout aussi forte que dans le cas des plants témoins.

Les substances actives, leurs concentrations et les résultats obtenus ressortent du tableau suivant.

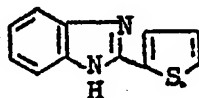
Exemple 1

On met en suspension 20 g (0,1 mole) de 2-thiénylbenzimidazole (point de fusion 336°C) dans 120 ml de pyridine à -5°C et, en une heure, on ajoute 10 g (0,13 mole) d'ester méthylique d'acide chlorocarbonique. On agite le mélange pendant une heure à 0°C puis pendant 16 heures à la température ambiante, on le verse sur de la glace, on l'additionne d'acide chlorhydrique et on l'extrait par secousses au benzène. Après avoir chassé le benzène par distillation, on recristallise le résidu dans de la ligroïne en ajoutant du charbon actif.

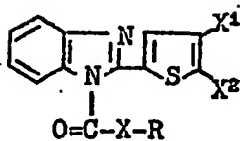
On obtient 21 g (88,4 % de la théorie) de 1-méthoxycarbonyl-2-thiényl-(2')-benzimidazole fondant à 74-75°C.

Préparation du 2-(thiényl-2')-benzimidazole utilisé comme

15 progéniteur :



On introduit en 80 minutes 387 g (1,5 mole) de chlorhydrate de théonyl-(2')-o-phénylène-diamine dans 720 ml (2,8 moles) d'oxychlorure de phosphore. Pendant ce temps, la température s'élève à 76°C. Ensuite, on agite pendant trois heures à une température de 75-92°C, on laisse reposer le mélange réactionnel pendant 18 heures et on sépare par filtration le chlorhydrate de 2-(thiényl-2')-benzimidazole formé. On fait bouillir plusieurs fois le chlorhydrate avec de l'eau et on le filtre encore une fois, puis on le traite avec de

TABLEAU I

Numéro de l'exemple	X ¹	X ²	X	R	Point de fusion (°C)
2	Br	Br	O	CH ₃	161
3	H	H	O	C ₂ H ₅	84
4	Br	Br	O	C ₂ H ₅	115-118
5	H	H	O	CH(CH ₃) ₂	66
6	Br	Br	O	CH(CH ₃) ₂	145
7	H	H	O	C ₄ H ₉	54

3. Compositions fongicides, caractérisées par le fait qu'elles contiennent des N-alkoxycarbonyl- ou N-alkylthiocarbonyl-2-(2'-thiényl)-benzimidazoles suivant la revendication 1.

5 4. Compositions fongicides suivant la revendication 3, caractérisées par le fait qu'elles contiennent, en outre, des diluants ou des agents tensio-actifs ou les deux.

10 5. Procédé de lutte contre des champignons, caractérisé par le fait qu'il consiste à faire agir des N-alkoxycarbonyl- ou N-alkylthiocarbonyl-2-(2'-thiényl)-benzimidazoles suivant la revendication 1, sur les champignons ou sur leur milieu.